

**Polymeric gel with upper critical solution temperature in water**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) FR2738252  
Veröffentlichungsdatum : 1997-03-07  
Erfinder :  
Anmelder : TANAKA TOYIOCHI (US)  
Veröffentlichungsnummer : ☐ FR2738252  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19950010139 19950828  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) FR19950010139 19950828  
Klassifikationssymbol (IPC) : C08L101/14; C08L33/02; C08J3/075  
Klassifikationssymbol (EC) : C08J3/075  
Korrespondierende Patentschriften

---

**Bibliographische Daten**

---

New co-polymeric gel has an upper critical solution temperature in water. Also claimed is a co-polymeric gel with a phase transition which expands in water at a first temperature and reduces in volume at a second (lower) temperature. Pref. the copolymeric gel is copolymer of methacrylic acid and dimethylacrylamide.

---

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication : 2 738 252  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 95 10139

51 Int Cl<sup>6</sup> : C 08 L 101/14, 33/02, C 08 J 3/075

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 28.08.95.	71 Demandeur(s) : TANAKA TOYIOCHI — US.
30 Priorité :	
43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.03.97 Bulletin 97/10.	72 Inventeur(s) :
56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : <i>Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.</i>	
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :	73 Titulaire(s) :
	74 Mandataire : CABINET LAVOIX.

54 GELS A TRANSITION DE PHASE INDUITE PAR LA TEMPERATURE.

57 L'invention a pour objet des gels polymériques ou copolymériques à transition de phase dans l'eau.  
Elle a plus particulièrement pour objet des gels à transition de phase copolymériques qui gonflent dans l'eau à une première température et qui se dégonflent à une seconde température.  
Utilisation dans l'industrie.

FR 2 738 252 - A1



Délimitation de l'invention :

Les transitions de phase en volume des gels peuvent être induites par différents types de déclencheurs, par exemple, température, pH, composition du solvant, concentration des ions, lumière, champ électrique, etc....

5

La température est le déclencheur le plus efficace étant donné qu'elle est facile à appliquer sans changer la composition du système. La plupart des gels dont on a trouvé qu'ils sont sensibles à la température, dans l'eau, sont des polymères avec des caractéristiques LCST (lower critical solution temperatures : températures inférieures critiques de solution). La propriété de cette classe de gels polymériques est que les gels ont tendance à gonfler à basse température et à se dégonfler à température plus élevée.

10

Le meilleur exemple est le gel de poly (N-isopropyl) acrylamide qui a une nette transition à environ 33°C dans l'eau pure (voir Hirokawa et Tanaka J.Chem.Phys. 81 (1984) 6379).

15

Cette dépendance vis-à-vis de la température est due à des interactions hydrophobes entre le polymère et l'eau en tant que solvant.

20

Sur la base de ces différentes applications, il apparaissait désirable d'avoir un gel qui gonfle à température accrue et qui perd son volume à basse température. Cette propriété est appelée UCST (upper critical solution temperature : température critique supérieure de solution). Le premier exemple de ce type de gel est un gel de polyacrylamide dans un mélange eau/acétone. Les interactions qui provoquent la transition de volume sont des forces de Van der Waals entre les polymères dans le réseau. Etant donné que ce système requiert un mélange solvant organique/eau pour le gel, il est inadéquat pour beaucoup d'applications.

25

30

Dans l'eau pure, le premier système de gel qui ait manifesté un comportement UCST est un gel à réseau de polymère interpénétrant, à base de polyacrylamide/acide polyacrylique (IPN). L'interaction qui déclenche la transition de volume est les poly complexes à liaison d'hydrogène, formée entre ces deux polymères. Puisque les gels à réseaux de polymère interpénétrant (IPN) sont relativement compliqués à

35

synthétiser, il y a eu des efforts pour étudier un gel à polymère unique (ou bien un gel à copolymère unique), qui ait le comportement UCST dans l'eau.

#### Description de l'invention :

De façon à avoir le comportement désiré à la température choisie, l'interaction par les liaisons hydrogène, est la force attractive appropriée dans l'eau. Un gel à base d'acide méthacrylique (MAAc) et de diméthylacrylamide (DMAAm) avec du méthylène bis acrylamide (BIS) comme agent réticulant, a été synthétisé dans l'eau. Le rapport molaire de MAAc et de DMAAm est de 1:1 étant donné que la liaison hydrogène entre ces deux molécules est formée sur la base de un pour un. Ce gel s'est avéré avoir le comportement à la température UCST, désiré à certains pH de la solution. A pH 7,3 et à basse température, le gel se dégonfle avec  $\frac{d}{d_0} = 0,6$  ( $d$  est le diamètre d'un gel cylindrique,  $d_0$  est le diamètre lorsque le gel est préparé). A pH 7,3 en augmentant la température, le gel demeure dégonflé. A pH 7,4, le gel gonfle de  $\frac{d}{d_0} = 0,6$  à 2,5 à environ 20°C. A pH 7,5 le gel gonfle de  $\frac{d}{d_0} = 0,6$  à 2,5 à environ 10°C.

Ce gel est le premier exemple d'un réseau polymérique qui n'est pas un réseau interpénétrant polymérique, et qui manifeste cette propriété UCST dans l'eau pure. Par comparaison avec le système de réseau polymérique interpénétrant (IPN), ce gel peut, d'une manière beaucoup plus nette, être synthétisé. Le fait que la transition de température est une fonction du pH fournit une large gamme de températures pour que la transition ait lieu, en changeant le pH. Ceci peut être avantageux pour différentes applications.

Une méthode préférée pour préparer le gel est la suivante : 350 mM de MAAc, 350 mM de DMAAm et 8,6 mM de BIS sont mélangés dans l'eau. Le pH de la solution est ajusté à 10 environ en ajoutant NaOH à la solution. La solution est totalement dégazée sous vide avant que du persulfate d'ammonium (APS) ne soit ajouté comme initiateur. Un gel clair est obtenu après que la réaction de polymérisation se soit produite pendant 12 heures à 60°C.

Les gels selon l'invention trouvent de nombreuses applications dans l'industrie notamment comme matériaux isolants ou d'étanchéité.

## REVENDICATIONS

1. Un gel copolymérique qui manifeste une température supérieure de solution critique (UCST), dans l'eau.
2. Le gel selon la revendication 1<sup>re</sup> qui est formé d'un copolymère d'acide méthacrylique et de diméthylacrylamide.
3. Un gel à transition de phase copolymérique qui gonfle dans l'eau à une première température et qui se dégonfle à une seconde température, caractérisé en ce que la première température est plus élevée que la seconde température.